

Docket No. 220305US0

JUN 10 2002

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Yong CHE, et al.

GAU:

SERIAL NO: 10/091,502

EXAMINER:

FILED: March 7, 2002

FOR: SECONDARY POWER SOURCE

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS  
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

COUNTRY

Japan

APPLICATION NUMBER

JP2001-063627

MONTH/DAY/YEAR

March 7, 2001

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

Frederick D. Vastine  
Registration No. 27,013



22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 10/98)



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 3月 7日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-063627

[ST.10/C]:

[JP2001-063627]

出 願 人

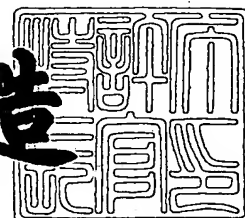
Applicant(s):

旭硝子株式会社

2002年 2月22日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2002-3009869

【書類名】 特許願

【整理番号】 20010103

【提出日】 平成13年 3月 7日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内

    【氏名】 車 勇

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内

    【氏名】 森本 剛

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内

    【氏名】 對馬 学

【特許出願人】

    【識別番号】 000000044

    【氏名又は名称】 旭硝子株式会社

    【代表者】 石津 進也

    【電話番号】 03-3218-5645

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 042619

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 二次電源

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

活性炭を含む正極と、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料を含む負極と、リチウム塩を含む有機電解液とを有する二次電源において、前記負極の密度が  $0.6 \sim 1.2 \text{ g/cm}^3$  であることを特徴とする二次電源。

【請求項 2】

前記負極に含まれる炭素材料は、X線回折による  $[002]$  面の面間隔が  $0.335 \sim 0.410 \text{ nm}$  である請求項 1 に記載の二次電源。

【請求項 3】

前記負極には気相成長炭素繊維が含まれ、該炭素繊維は負極全質量中に  $5 \sim 30\%$  含まれる請求項 1 又は 2 に記載の二次電源。

【請求項 4】

前記負極には負極全質量の  $5 \sim 30\%$  のバインダが含まれる請求項 1、2 又は 3 に記載の二次電源。

【請求項 5】

前記バインダはポリフッ化ビニリデンである請求項 4 に記載の二次電源。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐電圧及び放電容量が高く、大電流充放電におけるサイクル信頼性に優れる二次電源に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来の電気二重層キャパシタの電極には、正極、負極ともに活性炭を主体とする分極性電極が使用されている。電気二重層キャパシタの耐電圧は、水系電解液を使用すると  $1.2 \text{ V}$ 、有機系電解液を使用すると  $2.5 \sim 3.3 \text{ V}$  である。電気二重層キャパシタのエネルギーは耐電圧の 2 乗に比例するので、耐電圧の高い有

機電解液の方が水系電解液より高エネルギーである。しかし、有機電解液を使用した電気二重層キャパシタでもそのエネルギー密度は鉛蓄電池等の二次電池の1/10以下であり、さらなるエネルギー密度の向上が必要とされている。

## 【0003】

これに対し、特開昭64-14882には、活性炭を主体とする電極を正極とし、X線回折による[002]面の面間隔が0.338~0.356nmである炭素材料にあらかじめリチウムイオンを吸蔵させた電極を負極とする上限電圧3Vの二次電源が提案されている。また、特開平8-107048には、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料にあらかじめ化学的方法又は電気化学的方法でリチウムイオンを吸蔵させた炭素材料を負極に用いる電池が提案されている。特開平9-55342には、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料をリチウムと合金を形成しない多孔質集電体に担持させる負極を有する、上限電圧4Vの二次電源が提案されている。

## 【0004】

正極に活性炭を用い、負極にリチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料を用いた二次電源は、従来の正極、負極ともに活性炭を用いた電気二重層キャパシタより高耐電圧かつ高容量とすることができる。特に、この二次電源において負極にリチウムイオン吸蔵脱離電位の卑な黒鉛系炭素材料を用いると、より高容量にできる。

## 【0005】

また、電気二重層キャパシタ、上記二次電源以外に、高性能な二次電源としてはリチウムイオン二次電池がある。リチウムイオン二次電池は電気二重層キャパシタに比べて高電圧で作動でき高容量という性質を有するが、抵抗が高く、急速充放電サイクルによる寿命が電気二重層キャパシタに比べ著しく短い問題があった。

## 【0006】

## 【発明が解決しようとする課題】

正極に活性炭を用い、負極にリチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料を用いた二次電源は、リチウムイオン二次電池に比べると急速充放電サイクルに対す

る耐久性は優れているが、電気二重層キャパシタに比べると急速充放電サイクルに対する耐久性が不十分である。これは電気二重層キャパシタと構成の異なる負極と負極における電極反応の違いに起因すると考えられる。

## 【 0 0 0 7 】

そこで本発明は、特に負極について検討することにより、急速充放電が可能で高耐電圧かつ高容量でエネルギー密度が高く、充放電サイクル信頼性の高い二次電源を提供することを目的とする。

## 【 0 0 0 8 】

## 【課題を解決するための手段】

本発明は、活性炭を含む正極と、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料を含む負極と、リチウム塩を含む有機電解液とを有する二次電源において、前記負極の電極密度が  $0.6 \sim 1.2 \text{ g/cm}^3$  であることを特徴とする二次電源を提供する。

## 【 0 0 0 9 】

本明細書において、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料を主体とする負極と集電体とを接合して一体化させたものを負極体という。正極体についても同様の定義とする。また、二次電池も電気二重層キャパシタも二次電源の1種であるが、本明細書では、正極に活性炭を含み、負極にリチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料を含む特定の構成の二次電源を単に二次電源という。

## 【 0 0 1 0 】

リチウムイオン二次電池は、正極はリチウム含有遷移金属酸化物を主体とする電極、負極はリチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料を主体とする電極であり、充電によりリチウムイオンが正極のリチウム含有遷移金属酸化物から脱離し、負極のリチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料へ吸蔵され、放電により負極からリチウムイオンが脱離し、正極にリチウムイオンが吸蔵される。したがって、本質的には電解液中のリチウムイオンは電池の充放電に関与しない。

## 【 0 0 1 1 】

一方、本発明の二次電源は、充電により電解液中のアニオンが正極の活性炭に吸着し、電解液中のリチウムイオンが負極のリチウムイオンを吸蔵、脱離しうる

炭素材料に吸蔵される。そして放電により負極からリチウムイオンが脱離し、正極ではアニオンが脱着する。すなわち、本発明の二次電源では充放電に電解液の溶質が本質的に関与しており、リチウムイオン二次電池とは充放電の機構が異なっている。そしてリチウムイオン二次電池のように、正極活物質自体にリチウムイオンが吸蔵、脱離することがなく、リチウムイオンの吸蔵、脱離にともなう正極の劣化がないため、本発明の二次電源はリチウムイオン二次電池に比べ充放電サイクルによる劣化が少なく、長期的信頼性に優れている。

## 【 0 0 1 2 】

本発明の二次電源の場合、急速充放電サイクルに対する耐久性は負極に大きく依存しており、負極炭素材料の種類や成形した負極の性質が影響していると考えられる。本発明者らは鋭意検討の結果、負極の密度と急速充放電に対するサイクル特性との間に相関関係があることを見出した。すなわち、負極の密度が低いほど急速充放電に対する容量の低下率が小さくなり、そして所定の密度より低くなると容量低下率がほぼ一定になるという関係を見出した。

## 【 0 0 1 3 】

急速充放電による容量の低下は、負極の電解液吸液性や不均一性に起因すると考えられる。例えば、電極内に電解液が不均一に分布していると、充放電時に電極内で不均一な電位分布が引き起こされ则认为られる。すなわち、電解液に充分浸潤されていない部分の負極では、急速充放電により局部的に電位が急上昇又は急低下して、リチウム金属の析出や電解液の分解などの副反応が起こり容量の低下につながると考えられる。一方、負極中の活物質である炭素粒子全体に電解液が含浸できれば、このような容量低下は緩和され则认为られる。負極の（成形体の）密度は負極の吸液性（濡れ性）に関連し、密度が低いほど吸液性は高まるから、負極の密度が低いほど急速充放電による容量の低下は小さくなる。

## 【 0 0 1 4 】

従来は、単位体積あたりの活物質の量を多くして初期容量を高めるために、負極の密度を高めようとする傾向があった。しかし、上述のとおり、急速充放電に対する耐久性を考慮すると、負極の密度は高くなりすぎないように調整することが必要である。



## 【0015】

本発明では、上記観点から負極の密度を $0.6 \sim 1.2 \text{ g/cm}^3$ としており、負極の密度はより好ましくは $0.7 \sim 1.0 \text{ g/cm}^3$ である。負極の密度が $1.2 \text{ g/cm}^3$ を超えると上述のとおり電極全体が電解液で濡れにくくなり、急速充放電による容量の低下率が大きくなる。一方、負極の密度が $0.6 \text{ g/cm}^3$ 未満では単位体積あたりの負極活物質の量が低減するため、その結果セルのエネルギー密度の低下につながる。

## 【0016】

本発明において、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料は、X線回折による[002]面の面間隔が $0.335 \sim 0.410 \text{ nm}$ であることが好ましい。リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料には天然黒鉛、人造黒鉛、石油コークス、メソフェーズピッチ系炭素材料、難黒鉛性炭素材料、又は黒鉛系材料と難黒鉛性炭素材料との複合材料並びに混合材料等があるが、いずれも使用できる。

## 【0017】

リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料のなかで、[002]面の面間隔が $0.336 \sim 0.337 \text{ nm}$ 程度である気相成長炭素繊維は導電性が高いため、負極に含有させると好ましい。負極中に活物質兼導電材として気相成長炭素繊維を添加すると、負極の導電性が向上するだけでなく負極の密度を低くすることができ負極の均一性も高まり、急速充放電に対する二次電源のサイクル特性が向上する。負極に含まれる気相成長炭素繊維の量は負極全質量の $5 \sim 30\%$ とすることが好ましく、さらに好ましくは $8 \sim 15\%$ である。 $5\%$ より少ない場合は負極の導電性を十分に高められないおそれがある。一方、気相成長炭素繊維の添加量が $30\%$ より多くてもそれ以上導電性は高まりにくい。また、コストの面からは気相成長炭素繊維は少量であることが好ましい。

## 【0018】

本発明における負極体は、ポリフッ化ビニリデン、ポリアミドイミド又はポリイミド等をバインダとし、バインダとなる樹脂又はその前駆体を有機溶媒に溶解させた溶液に負極活物質の炭素材料（好ましくは気相成長炭素繊維を含む）を分

散させたスラリを調整し、そのスラリを集電体に塗工し、乾燥させ、好ましくはロールプレス機で圧延することにより得られる。

上述の方法で得る場合、負極の密度は、気相成長炭素繊維の添加量、スラリの濃度、プレスの圧力等を調整することによって制御できる。

#### 【0019】

集電体に上記スラリを塗工して負極体を得る方法において、バインダとなる樹脂又はその前駆体を溶解させる溶媒は限定されないが、バインダを構成する樹脂又はその前駆体を容易に溶解でき、入手も容易であることからN-メチル-2-ピロリドン（以下、NMPという）が好ましい。ここで、ポリフッ化ビニリデンの前駆体、ポリアミドイミドの前駆体又はポリイミドの前駆体とは、加熱することにより重合してそれぞれポリフッ化ビニリデン、ポリアミドイミド又はポリイミドとなるものをいう。これらのバインダのうち、ポリフッ化ビニリデンは、吸液性に優れた電極を作製しやすい点で特に好ましい。

#### 【0020】

本発明において、負極全質量中に含まれるバインダは4～30%であることが好ましい。バインダがこの範囲より多いと、負極容量が小さくなる傾向にある。バインダがこの範囲より少ないと、バインダとしての効果が弱くなり、負極と集電体とが剥離しやすくなるおそれがある。より好ましくは上記比率は7～25%である。

#### 【0021】

本発明において正極に含まれる活性炭は、比表面積が $800 \sim 3000 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。活性炭の原料、賦活条件は限定されないが、例えば原料としてはやしがら、フェノール樹脂、石油コークス等が挙げられ、賦活方法としては水蒸気賦活法、溶融アルカリ賦活法等が挙げられる。特にやしがら又はフェノール樹脂を原料として水蒸気賦活して得られる活性炭が好ましい。正極の抵抗を低くするため、正極中に導電材として導電性のカーボンブラック又は黒鉛を含ませると好ましく、この場合導電材は正極全質量中に0.1～20%含まれることが好ましい。

#### 【0022】

正極体の作製方法としては、例えば活性炭粉末と導電材との混合物にバインダとしてポリテトラフルオロエチレンを混合し、混練した後シート状に成形して正極とし、これを集電体に導電性接着剤を用いて固定する方法がある。また、負極体と同様に、バインダとしてポリフッ化ビニリデン、ポリアミドイミド、ポリイミド等を溶解したワニスに活性炭粉末と導電材粉末とを分散させ、この液をドクターブレード法等によって集電体上に塗工し、乾燥して得てもよい。正極中に含まれるバインダの質量割合は、正極体の強度と容量等の特性とのバランスから1～20%であることが好ましい。

## 【0023】

本発明における有機電解液に含まれるリチウム塩は、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 及び $\text{LiSbF}_6$ からなる群から選ばれる1種以上が好ましい。電解液中のリチウム塩の濃度は0.1～2.5モル/L、さらには0.5～2モル/Lが好ましい。

## 【0024】

また、本発明における電解液の溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、スルホラン、ジメトキシエタン等が挙げられ、これらを単独で、又は2種以上の混合溶媒として使用できる。

## 【0025】

## 【実施例】

次に、実施例(例1～4)と比較例(例5～6)により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらにより限定されない。

なお、例1～6のセルの作製及び測定は、すべて露点が $-60^\circ\text{C}$ 以下のアルゴングローブボックス中で行った。

## 【0026】

## 【例1】

リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料として[002]面の面間隔が0.373nmである難黒鉛性炭素と[002]面の面間隔が0.336nmの気

相成長炭素繊維と8 : 1の質量比で混合して用い、得られた混合物をポリフッ化ビニリデンをNMPに溶解した溶液に分散させた。この液を銅からなる集電体に塗布して乾燥し、集電体上に負極を形成した。これをさらにロールプレス機でプレスし、電極密度を $0.8 \text{ g/cm}^3$ とし、負極の面積を $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 、厚さを $15 \sim 30 \mu\text{m}$ の間とし、減圧下で $150^\circ\text{C}$ で10時間熱処理し、負極体とした。なお、負極中のリチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料とポリフッ化ビニリデンとは質量比で9 : 1となるようにした。

## 【0027】

次に、フェノール樹脂を原料として水蒸気賦活法によって得られた比表面積 $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ の活性炭と導電性カーボンブラックとバインダとしてポリテトラフルオロエチレンとを8 : 1 : 1の質量比で混合した混合物を、エタノールを加えて混練し、圧延した後、 $200^\circ\text{C}$ で2時間真空乾燥して厚さ $150 \mu\text{m}$ の電極シートを得た。この電極シートから $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ の電極を得て、ポリアミドイミドをバインダとする導電性接着剤を用いてアルミニウム箔からなる集電体に接合し、減圧下で $260^\circ\text{C}$ で10時間熱処理し、正極体とした。

## 【0028】

上記正極体と上記負極体とを、ポリプロピレン製セパレータを介してそれぞれの電極面を対向させ、挟持板で挟持して素子を作製した。エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合溶媒（質量比1 : 1）を用い、 $\text{LiBF}_4$ を1モル/Lの濃度で溶解した溶液を電解液とし、前記素子を十分に含浸させて、4.2 Vから2.75 Vまでの範囲で初期容量を測定した。その後、充放電電流 $10 \text{ mA/cm}^2$ で、4.0 Vから2.75 Vまでの範囲で充放電サイクルを行い、2000サイクル後の容量を測定し、容量の変化率を算出した。結果を表1に示す。

## 【0029】

## [例2]

圧延時の圧力を変更することにより、負極の密度を $0.95 \text{ g/cm}^3$ とした。以外は例1と同様にして二次電源を得て、例1と同様に評価した。結果を表1に示す。

【0030】

【例3】

圧延時の圧力を変更することにより、負極の密度を $0.65\text{ g/cm}^3$ とした以外は例1と同様にして二次電源を得て、例1と同様に評価した。結果を表1に示す。

【0031】

【例4】

圧延時の圧力を変更することにより、負極の密度を $1.1\text{ g/cm}^3$ とした以外は例1と同様にして二次電源を得て、例1と同様に評価した。結果を表1に示す。

【0032】

【例5】

圧延時の圧力を変更することにより、負極の密度を $0.55\text{ g/cm}^3$ とした以外は例1と同様にして二次電源を得て、例1と同様に評価した。結果を表1に示す。

【0033】

【例6】

圧延時の圧力を変更することにより、負極の密度を $1.25\text{ g/cm}^3$ とした以外は例1と同様にして二次電源を得て、例1と同様に評価した。結果を表1に示す。

なお、図1は、例1～6の結果より、実施例における負極の密度と初期の容量及び容量変化率との関係を示した図である。

【0034】

【表 1】

	初期容量 (mAh)	容量変化率 (%)
例 1	1. 2 4	- 6. 7
例 2	1. 3 1	- 7. 4
例 3	1. 1 2	- 6. 4
例 4	1. 3 5	- 8. 5
例 5	1. 0 1	- 6. 3
例 6	1. 3 9	- 1 1. 7

【 0 0 3 5】

## 【発明の効果】

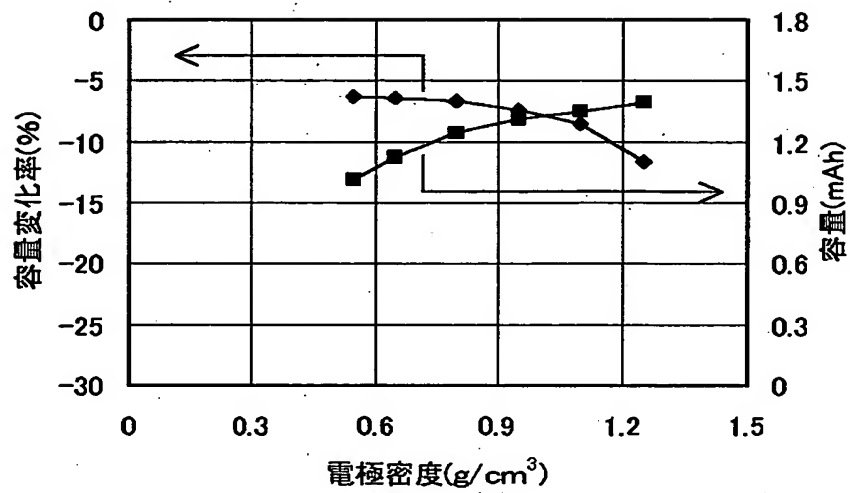
本発明によれば、容量が大きく、耐電圧が高く、かつ急速充放電サイクル信頼性の高い二次電源を提供できる。

## 【図面の簡単な説明】

【図 1】 実施例における負極の密度と初期の容量及び容量変化率との関係を示した図。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 容量が大きく、耐電圧が高く、かつ急速充放電サイクル信頼性に優れた二次電源の提供。

【解決手段】 活性炭を含む正極と、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料を含む負極と、リチウム塩を含む有機電解液とを有する二次電源において、上記炭素材料として好ましくは〔002〕面の面間隔が0.335～0.410nmである炭素材料を用い、負極の電極密度を0.6～1.2g/cm<sup>3</sup>とする。

【選択図】 なし



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000000044]

1. 変更年月日 1999年12月14日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

氏 名 旭硝子株式会社